

COMPOSITE PIGMENT

Publication Number: 63-096112 (JP 63096112 A) , April 27, 1988

Inventors:

- ☐ NOBUOKA SOICHIRO
- ☐ YAMASHITA HIROMI

Applicants

- ☐ AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (A Japanese Government or Municipal Agency), JP (Japan)
- ☐ RIYUUHOUDOU SEIYAKU KK (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 61-240976 (JP 86240976) , October 09, 1986

International Class (IPC Edition 4):

- ☐ A61K-007/02
- ☐ C09C-001/22

JAPIO Class:

- ☐ 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY--- Medicine)
- ☐ 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY--- Inorganic Compounds)
- ☐ 14.7 (ORGANIC CHEMISTRY--- Coating Material Adhesives)
- ☐ 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS--- Business Machines)

Abstract:

PURPOSE: To obtain a lamellar composite pigment containing a lamellar iron pigment as a nucleus, forming a noble metal layer on the surface of the nucleus, having glittery and elegant gloss of the noble metal and good weather resistance and chemical stability as well inexpensive and mixable and dispersible with a common pigment.

CONSTITUTION: A composite pigment containing a lamellar iron oxide powder having preferably 2-100. μ m length of the lamellar face, 0.5-5. μ m thickness as a nucleus and forming a layer of at least one noble metal selected from gold, silver, platinum, rhodium and palladium preferably with 0.02-0.3. μ m thickness. The composite pigment can be readily arranged parallel to the lamellar face, because the particle shape is lamellar and exhibit characteristic and elegant gloss of noble metal. Further, the pigment is widely applicable as every kind of cosmetics as well as noble metal coloring material for synthetic resin, printing ink, coating, building material, decorative product, etc., since the pigment is very light and inexpensive and more over has high weather resistance for long and chemical stability compared with the powder consisting of only noble metal. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: C, Section No. 526, Vol. 12, No. 333, Pg. 149, September 08, 1988)

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 2479212

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-96112

⑤ Int. Cl.⁴
A 61 K 7/02
// C 09 C 1/22

識別記号

PAM

庁内整理番号

7306-4C
6770-4J

④ 公開 昭和63年(1988)4月27日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 複合顔料

⑭ 特 願 昭61-240976

⑮ 出 願 昭61(1986)10月9日

⑯ 発 明 者	信 岡 聡 一 郎	大阪府豊中市清風荘1丁目18番15号
⑯ 発 明 者	山 下 裕 己	奈良県北葛城郡河合町星和台1丁目12番地11
⑰ 出 願 人	工 業 技 術 院 長	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
⑱ 復 代 理 人	弁 理 士 朝 日 奈 宗 太	外 1 名
⑰ 出 願 人	龍 宝 堂 製 薬 株 式 有 限 公 司	大阪府吹田市岸辺南2丁目17番1号
⑱ 復 代 理 人	弁 理 士 朝 日 奈 宗 太	外 1 名

明 細 書

1 発 明 の 名 称

複合顔料

2 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 薄板状酸化鉄粉を核種とし、その表面上に貴金属層を形成したことを特徴とする複合顔料。
- 2 薄板状酸化鉄粉が、板状面の長さが2～100 μ m、厚さが0.5～5 μ mのものである特許請求の範囲第1項記載の複合顔料。
- 3 貴金属が金、銀、白金、ロジウム、パラジウムから選ばれた1種または2種以上のものである特許請求の範囲第1項記載の複合顔料。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、薄板状酸化鉄粉を核種とし、その表面に金、銀、白金、ロジウム、パラジウムな

どの貴金属薄層を形成させた貴金属光沢を有する新規な複合顔料に関する。

本発明の複合顔料は、薄板状の粒子形態であるため、板状面に平行に配列しやすく、その光沢は特有の優美な貴金属光沢を発揮するものであり、この特性を応用して各種化粧料をはじめ合成樹脂、印刷インキ、塗料、建築材料、装飾品などの貴金属メタリック色材として広範囲に利用することができるものである。

〔従来の技術〕

貴金属光沢を有する粉体としては、従来から金粉、銀粉、真珠顔料などがある。金粉としては、金箔粉などが用いられているが、通常金粉は黄銅（銅と亜鉛の合金）粉である。銀粉としては、金属銀粉などが用いられているが、通常銀粉はアルミ箔粉である。アルミ箔粉はルーフィングアルミともいわれ、屋根瓦状に平行に配列し、特有のメタリック光沢をもっているため、自動車用塗料などとして広く利用されている。これについては、「色材協会誌」（佐藤

豊ほか著、1979年発行、52巻、6号、311頁)に詳述されている。また、天然マイカの薄片上に酸化チタンなどを薄層被覆し、薄膜の光の干渉を応用し真珠光彩を放つ真珠顔料が開発されている。これらは化粧料、レザー、鉛、建材などに利用されている。これについては、「色材協会誌」(渡辺隆三著、1977年発行、50巻、8号、460頁)に詳述されている。以上のように、貴金属粉末およびその模造品は従来から広く使用されているものである。金、銀、白金などの粉末は貴金属特有の優雅な光沢を放つので貴重なものであるが、きわめて高価なものであるため、その用途は限定されざるをえない。また、これらは一般の顔料に比べて比重が3倍以上も大きいものであるため、一般顔料との混合、分散が困難であり、分散しても経時により分離、沈澱しやすいという難点がある。

黄銅粉およびアルミ箔粉は貴金属類似の光沢を有し、安価であるため、従来より普及しているが、優美な光沢に欠け、かつ徐々に酸化され

て光沢を失なうという欠点がある。また真珠顔料は、特有の真珠光沢を放ち優雅であるが、きらきらと輝く貴金属光沢とは異質の光沢および色調を呈するものである。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は、貴金属のきらきらと輝く優雅な光沢、耐候性および化学的安定性を有し、しかも廉価で一般顔料とよく混合し、分散する薄板状の複合顔料を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、合成された薄板状酸化鉄を核種として使用し、その表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ 以下の貴金属薄層を無電解メッキ法で形成密着させたばあい、かかる目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。このばあい、核種となる薄板状酸化鉄の特性が重要な要素であるが、これについては「塗装技術」(信岡聰一郎著、1981年、1月号 165頁)や特公昭48-29718号公報などに詳述されている。すなわち、薄板状酸化鉄粉は、耐候性、化学的安定

性に優れ、有害な紫外線を吸収するといった酸化鉄粉本来の特性を有するだけでなく、粒子表面がきわめて平滑であり、粒度分布幅が狭く、かつ所望の粒子径のものを自由にうることできるという特徴をも併せもっているため、核種としてきわめて適応したものであり、他にその例をみない。

このような薄板状酸化鉄を核種とし、その表面に貴金属薄層を形成させた薄板状の複合顔料はまだ見出されていない。

[問題点を解決するための手段]

本発明は薄板状酸化鉄を核種とし、その表面上に貴金属層を形成したことを特徴とする複合顔料に関する。

[実施例]

本発明の複合顔料は、薄板状酸化鉄粉を核種とし、その表面に貴金属を形成することによりえられる。

本発明においては核種として使用される薄板状酸化鉄の特性が重要な要素となる。また薄板

状酸化鉄粉の粒子径は、板状面の長さが $2\sim 100\mu\text{m}$ 、厚さが $0.5\sim 5\mu\text{m}$ であるものが好適である。長さが $2\mu\text{m}$ 以下になると光沢がなくなるとともに凝集しやすくなり、分散性がわるくなり、また $100\mu\text{m}$ 以上になるとその他の基材中に均一かつ安定に分散させるのが困難になる。また厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下になると脆くなり、 $5\mu\text{m}$ 以上になると配列性がわるくなる。

薄板状酸化鉄の諸特性については前記文献に詳述されているが、その製造法の概要はつぎのとおりである。

すなわち、硫酸鉄(Ⅱ)の濃厚水溶液とカセイソーダの飽和水溶液とをモル比(硫酸鉄(Ⅱ)/カセイソーダ)で $1/6\sim 1/10$ となるように調整したのち、常温で反応させて無定形水酸化鉄(Ⅱ)の沈澱物を調製する。えられたペースト状の沈澱物をアルカリ過剰の条件下でオートクレーブに入れて約 200°C で水熱処理を行なう。この処理によって無定形沈澱物は溶解し、析出反応を起して結晶化し、六角薄板状単結晶へと変化する。

る。このばあい、ペースト状の無定型沈澱物中のアルカリ過剰度を調整したり、あるいは結晶化促進触媒などを使用することによって生成する薄板状結晶の粒子径を調整することができる。

つぎに無電解メッキ法について説明する。かかる無電解メッキ法については「化学便覧、応用編」(1980年、1157頁、丸善刊発行)などに詳述されている。すなわち、無電解メッキ法は素地の処理が簡便であり、皮膜接着が大きく、所望の厚さの均一なメッキを施すことができ、かつ不導体の表面にもメッキを被覆することができ、しかも2重の被覆を形成することができるという特徴を有している。以上の点から無電解メッキ法は金属酸化物である薄板状酸化鉄粉へのメッキ法として最適の方法である。

本発明においては被覆金属として金、銀、白金、ロジウム、パラジウムなどの貴金属が用いられ、これら貴金属はたとえば硝酸銀のような水溶性塩の形で用いられ、強力な還元剤で還元されて貴金属にもどり、核種の表面に貴金属薄

膜を形成する。これらの貴金属は複合顔料の素地となる酸化鉄とその境面で親和性が良好で皮膜密着強度が大きいものである。薄板状酸化鉄粉の表面上に形成された貴金属膜の厚さは、

0.02 ~ 0.3 μ mであるのが光沢上、好適である。

また、核種の表面に貴金属薄膜を形成させる方法としては、上記無電解メッキ法以外の方法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法などの蒸着法であってもよい。

以下に本発明の複合顔料を実施例および応用例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例 1

A 成分	硝酸銀	10 g
	アンモニア水 (28%)	25 ml
	水酸化カリウム	10 g
	蒸溜水	1.2 l
B 成分	角砂糖	2.7 g
	硝酸 (60%)	0.15 ml
	蒸溜水	300 ml

B成分を1時間煮沸し、冷却したのち、エタノール 2.7mlを加え1週間以上熟成した。薄板状酸化鉄(粒子径: 15 μ m) 10gをA成分に添加し、さらに約20℃において攪拌し、分散状態を保ちながら前記熟成したB成分を添加し、1時間還元反応を行なった。この反応によって析出した銀によって薄板状酸化鉄粉の表面は被覆され、銀光沢をもつ薄板状の複合顔料がえられた。なお、核種となる薄板状酸化鉄粉の表面には銀粒子が析出しやすく、メッキ感度を高めるための前処理は不要であった。

つぎにえられた複合顔料の物性として光沢、耐候性、および化学的安定性について下記の方法にしたがって調べた。その結果を第1表に示す。

(光 沢)

ガラス瓶に充填したものを、以下の判定基準にもとづき評価を行なった。

○：優雅な貴金属光沢がある。

△：金属光沢はあるが、貴金属光沢はない。

×：光沢はあるが、金属光沢はない。

(耐候性)

長さ3cm、幅1.5cm、高さ0.3cmの容器に充填してプレス成形したものを、恒温恒湿機(温度40℃、湿度75%)に1ヶ月間保存し、以下の判定基準にもとづき耐候性の評価を行なった。

○：もとのままの光沢である。

△：少し変色し、光沢もやや鈍い。

×：変色し、光沢が鈍い。

(化学的安定性)

ガラス瓶に試験品10gと水50mlを入れ、20℃で7日間保存し、以下の判定基準にもとづき、化学的安定性の評価を行なった。

○：もとのままの光沢である。

△：少し変化し、光沢も鈍い。

×：変色し、光沢が鈍い。

実施例 2

A 成分	薄板状酸化鉄	100 g
	(平均粒子径: 20 μ m)	
	蒸溜水	4 l

B 成分	{	シアン化第 1 白金	
		カリウム	8.7 g
		シアン化カリウム	1.3 g
		水酸化カリウム	44.9 g
		ジメチルアミンボラン	23.0 g
		蒸溜水	1 l

薄板状酸化鉄を蒸溜水中に分散させた A 成分に B 成分を添加し、攪拌しながら 85℃ に保ち、20 分間還元反応を行なった。酸化鉄表面上に白金が析出し、白金光沢を有する薄板状複合顔料がえられた。

つぎに実施例 1 と同様にしてえられた複合顔料の物性を測定した。その結果を第 1 表に示す。

实施例 3

A 成分	{	実施例 1 でえられた	
		銀メッキを施した薄	
		板状酸化鉄	20 g
		蒸溜水	8 l
B 成分	{	シアン化第 1 金カリウム	5.8 g
		シアン化カリウム	13.0 g

分散状態の A 成分に B 成分を添加し、攪拌しながら約 20℃で 30 分間反応させ、ロジウムメッキの薄板状酸化鉄をえた。

つぎに実施例 1 と同様にしてえられた複合顔料の物性を調べた。その結果を第 1 表に示す。

· 比較例 1

市販されている黄銅粉（粒子径 $15\mu\text{m}$ ）を用いて実施例1と同様にしてその特性を調べた。

比較例 2

市販されているアルミ箔粉（粒子径15 μ m）を用いて実施例1と同様にしてその特性を調べた。

比較例 3

市販されている蟹母チタン（粒子径10 μ m）を用いて実施例1と同様にしてその特性を調べた。

〔以下余白〕

水酸化カリウム	11.2 g
水酸化ホウ素カリウム	21.6 g
蒸溜水	1 l

分散状態の A 成分に B 成分を添加し、攪拌しながら、75℃で5分間反応させた。このようにして酸化鉄を核種とする金光沢複合顔料がえられた。薄板状酸化鉄の表面の第1層に銀、また第2層に金を形成したところ、貴金属層への密着強度が大きい複合顔料がえられた。

つぎに実施例 1 と同様にしてえられた複合顔料の物性を測定した。その結果を第 1 表に示す。

实施例 4

A 成分	{	薄板状酸化鉄	
		(平均粒子径 : 80 μ m)	10 g
		硫酸ロジウム	15 g
		硫酸 (98%)	100 ml
		リン酸 (85%)	5 ml
B 成分	{	蒸溜水	1.5 l
		ヒドラジン (80%)	30 ml
		蒸溜水	500 ml

實施例 番号	物 性			化学的安定性
	光 沢	耐 候 性	性	
1	○	△		△
2	○	○		○
3	○	○		○
4	○	○		○
比較例 1	△	×		×
2	△	×		×
3	×	○		○

応用例 1 (ネイルエナメル調製)

ニトロセルロース 15 g、アルキッド樹脂 12 g、有機変性モンモリナイト 1 g、酢酸エチル 7.5 g、酢酸ブチル 22 g、イソプロパノール 5 g、エタノール 0.5 g、トルエン 25 g、

dQ-カンフル 1 g および実施例 3 でえられた金メッキ複合顔料 5 g を混合攪拌して金光沢を有するネイルエナメルを調製した。

複合顔料は薄板状で粒径がそろっているので、均一なメイクアップ効果がえられた。長期間保存 (クバイ冷熱サイクル試験機 PU-3G 型、-10℃ ~ 40℃、1 日 2 サイクル、1 カ月間) すると他の顔料と同様に沈降するが、再分散が容易であった。

比較応用例 1

応用例 1 の金メッキ複合顔料のかわりに比較例 1 の黄銅粉を用いてネイルエナメルを調製した。

黄銅粉であるために、外観の優雅さに劣り、長期間保存すると応用例 1 と同様に沈降し、し

かも再分散は困難であった。

応用例 2 (アイシャドウ調製)

流動パラフィン 5 g、ラノリン 2 g、ソルビタンセスキオレエート 1 g、タルク 55 g、炭酸マグネシウム 2 g、ステアリン酸亜鉛 10 g、酸化チタン 5 g および実施例 2 でえられた白金メッキ複合顔料 20 g を混合攪拌し、これをプレス成形してケーキ型アイシャドウを調製した。

比較応用例 2

応用例 2 の白金メッキ複合顔料 20 g に代えて比較例 2 で用いたアルミ箔粉 20 g を用いてアイシャドウを調製した。

つぎに応用例 2 と比較応用例 2 のアイシャドウの光沢、耐候性、使用感について調べた。なお、光沢および耐候性については、実施例と同じ方法で、また使用感については下記の方法にしたがって調べた。

(使用感)

化粧用ブラシを用いて肌の上に塗布して以下の判定基準にもとづき使用感の評価を行なった。

- ：肌へののびが非常によく、違和感がない。
 △：肌へののびがややわるく、やや違和感がある。
 ×：肌へののびがわるく、異物感がある。

第 2 表

応用例 番 号	物 性		
	光 沢	耐 候 性	使用感
応用例 2	○	○	○
比較応 例 2	△	×	△

応用例 3 (印刷インキの調製)

ロジン変性フェノール樹脂ワニス 32 g、ゲルワニス 9 g、号外ワニス 3 g、カルナウバロウ 0.2 g、トリデシルアルコール 1.8 g および実施例 3 でえられた金メッキ複合顔料 54 g を充分に混合攪拌して印刷インキを作製した。

応用例 3 のインキで印刷されたものは金特有

の優雅な光沢を有し、長期保存 (40℃、75%、6 ヶ月間) しても光沢は減じなかった。

[発明の効果]

本発明の複合顔料は、粒子の表面がきわめて平滑な合成薄板状酸化鉄を核種とし、その表面を銀、金、白金、ロジウム、パラジウムなどの貴金属で被覆したものであるが、粒子形が薄板状であるため、板状面に平行に配列しやすく、その光沢は特有の優美な貴金属光沢を発揮するだけでなく、貴金属だけの粉体に比べて非常に軽量でかつ廉価であり、しかも安全性、長期耐候性、化学的安定性が高いという効果を奏する。

したがって本発明の複合顔料は、さらに各種化粧料をはじめ、合成樹脂、印刷インキ、塗料、建築材料、装飾品などの貴金属色材などに広範囲に应用することができる。

特 許 出 願 人 工業技術院長 ほか 1 名
 復代理人弁理士 朝日奈宗太 ほか 1 名

